

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

28.11.03

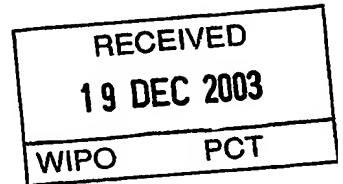
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 1 月 8 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 2 6 0 2 8
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 2 6 0 2 8]

出 願 人
Applicant(s): 日本ケミコン株式会社
三菱化学株式会社

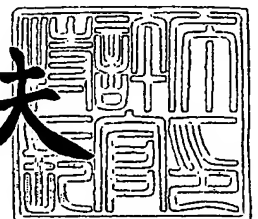


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 2002111104

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコン株式会社内

【氏名】 小澤 正

【発明者】

【住所又は居所】 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコン株式会社内

【氏名】 武田 政幸

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号三菱化学株式会社内

【氏名】 宇恵 誠

【特許出願人】

【識別番号】 000228578

【氏名又は名称】 日本ケミコン株式会社

【代表者】 常盤 彦吉

【特許出願人】

【識別番号】 000005968

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代表者】 富澤 龍一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000136

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電解コンデンサ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陽極電極箔と陰極電極箔とセパレータを巻回し、かつ電解液を含浸させてなるコンデンサ素子を外装ケースに収納してなる電解コンデンサにおいて、前記電解液として四弗化アルミニウム塩を含有する電解液を用い、かつ前記陽極電極箔または陰極電極箔としてリン酸処理を施した電極箔を用いた電解コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

この発明は電解コンデンサ、特に低インピーダンス特性、および高耐電圧特性を有する電解コンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】

電解コンデンサは、一般的には帯状の高純度のアルミニウム箔に、化学的あるいは電気化学的にエッチング処理を施して、アルミニウム箔表面を拡大させるとともに、このアルミニウム箔をホウ酸アンモニウム水溶液等の化成液中にて化成処理して表面に酸化皮膜層を形成させた陽極電極箔と、エッチング処理のみを施した高純度のアルミニウム箔からなる陰極電極箔とを、マニラ紙等からなるセパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成する。そして、このコンデンサ素子は、電解コンデンサ駆動用の電解液を含浸した後、アルミニウム等からなる有底筒状の外装ケースに収納する。外装ケースの開口部には弾性ゴムからなる封口体を装着し、絞り加工により外装ケースを密封している。

【0003】

ここで、コンデンサ素子に含浸される高電導率を有する電解コンデンサ駆動用の電解液として、γ-ブチロラク톤を主溶媒とし、溶質として環状アミジン化合物を四級化したカチオンであるイミダゾリニウムカチオンやイミダゾリウムカチオンを、カチオン成分とし、酸の共役塩基をアニオン成分とした塩を溶解させ

たものが用いられている。(特許文献1及び特許文献2参照)。

【0004】

【特許文献1】

特開平08-321440号公報

【特許文献2】

特開平08-321441号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、近年、電子情報機器はデジタル化され、さらにこれらの電子情報機器の心臓部であるマイクロプロセッサの駆動周波数の高速化がすすんでいる。これに伴って、周辺回路の電子部品の消費電力の増大化が進み、それに伴うリップル電流の増大化が著しく、この回路に用いる電解コンデンサには、低インピーダンス特性が要求される。

【0006】

また、特に車載の分野では、自動車性能の高機能化に伴って、前述の低インピーダンス特性に対する要求が高い。ところで、車載用回路の駆動電圧は14Vであるが、消費電力の増大にともなって42Vへと進展しつつあり、このような駆動電圧に対応するには電解コンデンサの耐電圧特性は28V、84V以上が必要である。さらに、この分野では高温使用の要求があり、電解コンデンサには高温寿命特性が要求される。

【0007】

ところが、前記の電解コンデンサでは、このような低インピーダンス特性に対応することができず、また、耐電圧も30Vが限界で、28Vには対応できるものも、84V以上というような高耐電圧の要求には答えることができなかった。

【0008】

そこで、本発明は、低インピーダンス特性を有し、さらに100V級の高耐電圧特性を有し、高温寿命特性も良好な電解コンデンサを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決しようとする手段】

本発明の電解コンデンサは、陽極電極箔と陰極電極箔とセパレータを巻回し、かつ電解液を含浸させてなるコンデンサ素子を外装ケースに収納してなる電解コンデンサにおいて、前記電解液として四弗化アルミニウム塩を含有する電解液を用い、かつ前記陽極電極箔または陰極電極箔としてリン酸処理を施した電極箔を用いることを特徴としている。

【0010】**【発明の実施の形態】**

本発明に用いる電解コンデンサ用電解液は、四弗化アルミニウム塩を含有している。

【0011】

四弗化アルミニウム塩は四弗化アルミニウムをアニオン成分とする塩であるが、この塩としてはアンモニウム塩、アミン塩、4級アンモニウム塩、または四級化環状アミジニウムイオンをカチオン成分とする塩を用いることができる。アミン塩を構成するアミンとしては、一級アミン（メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、モノエタノールアミン等）、二級アミン（ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、エチルメチルアミン、ジフェニルアミン、ジエタノールアミン等）、三級アミン（トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）-ウンデセン-7、トリエタノールアミン等）があげられる。また、第4級アンモニウム塩を構成する第4級アンモニウムとしてはテトラアルキルアンモニウム（テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、メチルトリエチルアンモニウム、ジメチルジエチルアンモニウム等）、ピリジウム（1-メチルピリジウム、1-エチルピリジウム、1, 3-ジエチルピリジウム等）が挙げられる。

【0012】

さらに、四級化環状アミジニウムイオンをカチオン成分とする塩においては、カチオン成分となる四級化環状アミジニウムイオンは、N, N, N'-置換アミジン基をもつ環状化合物を四級化したカチオンであり、N, N, N'-置換アミ

ジン基をもつ環状化合物としては、以下の化合物が挙げられる。イミダゾール単環化合物（1-メチルイミダゾール、1-フェニルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1-エチル-2-メチルイミダゾール、2-エチル-1-メチルイミダゾール、1, 2-ジエチルイミダゾール、1, 2, 4-トリメチルイミダゾール等のイミダゾール同族体、1-メチル-2-オキシメチルイミダゾール、1-メチル-2-オキシエチルイミダゾール等のオキシアルキル誘導体、1-メチル-4 (5)-ニトロイミダゾール等のニトロ誘導体、1, 2-ジメチル-5 (4)-アミノイミダゾール等のアミノ誘導体等）、ベンゾイミダゾール化合物（1-メチルベンゾイミダゾール、1-メチル-2-ベンジルベンゾイミダゾール、1-メチル-5 (6)-ニトロベンゾイミダゾール等）、2-イミダゾリン環を有する化合物（1-メチルイミダゾリン、1, 2-ジメチルイミダゾリン、1, 2, 4-トリメチルイミダゾリン、1-メチル-2-フェニルイミダゾリン、1-エチル-2-メチルイミダゾリン、1, 4-ジメチル-2-エチルイミダゾリン、1-メチル-2-エトキシメチルイミダゾリン等）、テトラヒドロピリミジン環を有する化合物（1-メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1, 5-ジアザビシクロ〔4, 3, 0〕ノネン-5等）等である。

【0013】

本発明に用いる電解コンデンサ用電解液の溶媒としては、プロトン性極性溶媒、非プロトン性溶媒、及びこれらの混合物を用いることができる。プロトン性極性溶媒としては、一価アルコール類（エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等）、多価アルコール類およびオキシアルコール化合物類（エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メトキシプロピレングリコール、ジメトキシプロパノール等）などが挙げられる。また、非プロトン性の極性溶媒としては、アミド系（N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセ

トアミド、ヘキサメチルホスホリックアミド等)、ラクトン類(γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -バレロラクトン等)、スルホラン系(スルホラン、3-メチルスルホラン、2, 4-ジメチルスルホラン等)、環状アミド系(N-メチル-2-ピロリドン等)、カーボネイト類(エチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、イソブチレンカーボネイト等)、ニトリル系(アセトニトリル等)、スルホキシド系(ジメチルスルホキシド等)、2-イミダゾリジノン系〔1, 3-ジアルキル-2-イミダゾリジノン(1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジ(n-プロピル)-2-イミダゾリジノン等)、1, 3, 4-トリアルキル-2-イミダゾリジノン(1, 3, 4-トリメチル-2-イミダゾリジノン等)〕などが代表として、挙げられる。なかでも、 γ -ブチロラクトンを用いるとインピーダンス特性が向上するので好ましく、スルホラン、3-メチルスルホラン、2, 4-ジメチルスルホランを用いると高温特性が向上するので好ましく、エチレングリコールを用いると耐電圧特性が向上するので好ましい。

【0014】

そして、本発明の電極箔としては、リン酸処理を施した電極箔を用いる。陽極電極箔、陰極電極箔の片方でも本発明の効果はあるが、両方に用いると両電極箔の劣化が抑制されるので通常は両方に用いる。通常高純度のアルミニウム箔に化学的あるいは電気化学的にエッチング処理を施してエッチング箔とするが、本発明の電極箔としては、このエッチング工程での交流エッチングの前処理、中間処理、または後処理にリン酸塩水溶液浸漬処理を行う等によって得たエッチング箔を陰極電極箔として用いる。そして、このエッチング箔もしくはリン酸処理を施していないエッチング箔にリン酸化を施すか、化成前、中間、または後処理にリン酸浸漬を行った電極箔を陽極電極箔として用いる。

【0015】

さらに、前記の電解コンデンサ用電解液にリン化合物を添加すると本発明の効果は向上する。このリン化合物としては、以下のものを挙げることができる。正リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、及びこれらの塩、これらの塩としては、アンモニウム塩、アルミニウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、カリウム塩である。

また、リン酸エチル、リン酸ジエチル、リン酸ブチル、リン酸ジブチル等のリン酸化合物、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、アミノトリメチレンホスホン酸、フェニルホスホン酸等のホスホン酸化合物等が挙げられる。また、メチルホスフィン酸、ホスフィン酸ブチル等のホスフィン酸化合物が挙げられる。

【0016】

さらに、以下のような、縮合リン酸又はこれらの塩をあげることができる。ピロリン酸、トリポリリン酸、テトラポリリン酸等の直鎖状の縮合リン酸、メタリン酸、ヘキサメタリン酸等の環状の縮合リン酸、又はこのような鎖状、環状の縮合リン酸が結合したものである。そして、これらの縮合リン酸の塩として、アンモニウム塩、アルミニウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、カリウム塩等を用いることができる。

【0017】

添加量は0.05～3wt%、好ましくは0.1～2wt%である。

【0018】

以上の本発明の電解コンデンサは、低インピーダンス特性および100V級の高耐電圧特性を有し、高温寿命特性も良好である。すなわち、四弗化アルミニウム塩を用い、高温寿命試験を行った場合、電解液中の水分によって電解液と電極箔との反応性が大きくなって特性に影響を与えるが、本発明の電解コンデンサはリン酸処理を施した電極箔を用いているので、電解液と電極箔の反応が抑制されて、高温寿命特性も安定している。

【0019】

【実施例】

次にこの発明について実施例を示して説明する。コンデンサ素子は陽極電極箔と陰極電極箔をセパレータを介して巻回して形成する。また陽極電極箔、陰極電極箔には陽極引出し用のリード線、陰極引出し用のリード線がそれぞれ接続されている。

【0020】

これらのリード線は、電極箔に当接する接続部とこの接続部と一体に形成した

丸棒部、および丸棒部の先端に固着した外部接続部からなる。また、接続部および丸棒部は99%のアルミニウム、外部接続部は銅メッキ鉄鋼線（以下CP線という）からなる。このリード線の、少なくとも丸棒部の表面には、リン酸アンモニウム水溶液による化成処理により酸化アルミニウムからなる陽極酸化皮膜が形成されている。このリード線は、接続部においてそれぞれステッチや超音波溶接等の手段により両極電極箔に電氣的に接続されている。

【0021】

陽極電極箔は、純度99.9%のアルミニウム箔を酸性溶液中で化学的あるいは電気化学的にエッチングして拡面処理した後、アジピン酸アンモニウムの水溶液中で化成処理を行い、その表面に陽極酸化皮膜層を形成したものをを用いる。

【0022】

そして、電解液を含浸したコンデンサ素子を、有底筒状のアルミニウムよりなる外装ケースに収納し、外装ケースの開口部に封口体を装着するとともに、外装ケースの端部に絞り加工を施して外装ケースを密封する。封口体は、リード線をそれぞれ導出する貫通孔を備えている。

【0023】

ここで以下の電極箔を用いた。陰極箔としてエッチング工程でリン酸浸漬処理を行ったエッチング箔を用い、陽極箔としてこのエッチング箔にリン酸化成によって陽極化成皮膜を形成した化成箔を用いた。比較例としては、このようなリン酸浸漬処理、リン酸化成を行わない、電極箔を用いた。

【0024】

また、用いた電解コンデンサ用電解液を（表1）に示す。

【0025】

以上のように実施例の電解液を用いて構成した電解コンデンサの定格は、100WV-22 μ Fであり、これらの電解コンデンサの特性を評価した。試験条件は125℃、500時間負荷である。その結果を（表2）に示す。

【0026】

【表 1】

	GBL	A	B	C	火花電圧 (V)	比抵抗 ($\Omega \text{ cm}$)
実施例	79.8	20	—	0.2	205	40
従来例	80	—	20	—	85	91

GBL： γ -ブチロラクトン

A：四弗化アルミン酸 1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム

B：フタル酸水素 1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム

C：リン酸ジブチル

【0027】

【表 2】

	電極箔	初期特性		125℃-500 時間	
		Cap (μF)	$\tan \delta$	ΔCap (%)	$\tan \delta$
実施例	リン酸処理あり	23.1	0.01	-1.3	0.01
比較例	リン酸処理なし	22.8	0.01	-4.3	0.03

Cap：静電容量、 $\tan \delta$ ：誘電損失の正接、 ΔCap ：静電容量変化率

【0028】

(表 1) から明らかなように、実施例の電解コンデンサ用電解液の火花電圧は従来例に比べて高く、比抵抗も低い。そして、(表 2) から分かるように、これを用いた 100 WV の電解コンデンサの $\tan \delta$ は低く、比較例に比べて静電容量の変化率は低く、 $\tan \delta$ も $1/3$ となっており、本発明の効果が明らかである。

【0029】

【発明の効果】

この発明によれば、四弗化アルミニウム塩とリン酸処理を施した電極箔を用いているので、低インピーダンス特性、高耐電圧特性を有し、高温寿命特性も良好

な電解コンデンサを提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低インピーダンス特性を有し、さらに100V級の高耐電圧特性を有し、高温寿命特性も良好な電解コンデンサを提供する。

【解決手段】 陽極電極箔と陰極電極箔とセパレータを巻回し、かつ電解液を含浸させてなるコンデンサ素子を外装ケースに収納してなる電解コンデンサにおいて、四弗化アルミニウム塩を含有する電解液を用い、かつ前記陽極電極箔または陰極電極箔としてリン酸処理を施した電極箔を用いているので、低インピーダンス特性、高耐電圧特性を有し、高温寿命特性も良好な電解コンデンサを提供することができる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-326028
受付番号	50201694091
書類名	特許願
担当官	鎌田 枉規 8045
作成日	平成 14 年 12 月 17 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年11月 8日
【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000228578
【住所又は居所】	東京都青梅市東青梅 1 丁目 1 6 7 番地の 1
【氏名又は名称】	日本ケミコン株式会社
【特許出願人】	
【識別番号】	000005968
【住所又は居所】	東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号
【氏名又は名称】	三菱化学株式会社

次頁無

【書類名】 手続補正書
【あて先】 特許庁長官 殿
【提出日】 平成14年11月11日
【事件の表示】

【出願番号】 特願2002-326028

【補正をする者】

【識別番号】 000228578

【氏名又は名称】 日本ケミコン株式会社

【代表者】 常盤 彦吉

【電話番号】 0428-21-1223

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 発明者

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【発明者】

【住所又は居所】 東京都青梅市東青梅 1 丁目 1 6 7 番地の 1 日本ケミコン株式会社内

【氏名】 小澤 正

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号三菱化学株式会社内

【氏名】 武田 政幸

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号三菱化学株式会社内

【氏名】 宇恵 誠

【その他】 誤記の理由は、記載ミスによるものです。

【プルーフの要否】 要

特願 2 0 0 2 - 3 2 6 0 2 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 8 5 7 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都青梅市東青梅 1 丁目 1 6 7 番地の 1

氏 名

日本ケミコン株式会社

特願 2002-326028

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005968]

1. 変更年月日

1994年10月20日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

氏 名

三菱化学株式会社

2. 変更年月日

2003年10月10日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝五丁目33番8号

氏 名

三菱化学株式会社